



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäÙ § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

0153 967

Int.Cl.³

3(51) C 01 F 7/16

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

1) WP C 01 F/ 199 379

(22) 09.06.77

(45) 17.02.82

1) siehe (72)

2) WOLF, FRIEDRICH, PROF. DR. DR.; HEYER, WOLFGANG, DR. DIPL.-CHEM., DD

3) siehe (72)

4) MARTIN-LUTHER-UNIVERSITAET HALLE-WITTENBERG, BFNS, 4020 HALLE, DOMPLATZ 4

14) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TETRACALCIUMALUMINATHYDRAT-VERBINDUNGEN

17) Durch das erfindungsgemaÙe Verfahren werden in oekonomisch verbesserter Verfahrensweise gemischtanionige etracalciumaluminathydrat-Verbindungen in einem Verfahrensschritt hergestellt. Die Verkuerzung der Reaktionszeit auf eiten von weniger als 10 h bedeutet eine wesentliche Erhoehung der Raum-Zeit-Ausbeute gegenueber den bekannten Verfahren. Das erfindungsgemaÙe Verfahren ermoeoglicht des weiteren die Herstellung von gemischtanionigen etracalciumaluminathydrat-Verbindungen in einem Verfahrensschritt durch vielfaeltige Kombinationen der Anionen, wobei die Gebrauchswerteligenschaften gegenueber den bisher nach bekannten Verfahren hergestellten etracalciumaluminathydrat-Verbindungen wesentlich verbessert werden, die fuer neue Anwendungsgebiete einsetzbar sind. Nach dem erfindungsgemaÙen Verfahren sind auch Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen mit neuen Anionenkombinationen erstellbar, da es nicht auf die bekannte OH-Form der Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen beschraenkt bleibt.

BEST AVAILABLE COPY

Anwendungsgebiet:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen sowohl mit einem als auch mit verschiedenen Anionen, die als Füllstoffe, Pigmente in der Bauindustrie sowie als Adsorbentien Verwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen mit einem bestimmten Anion sind bekannt und können auf verschiedene Weise hergestellt werden.

So ist ein Verfahren zur Herstellung von Calciumaluminat monosulfathydrat durch Umsetzung einer Ca-Komponente, z.B. CaO , Ca(OH)_2 , einer Al-Komponente, z.B. Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Al(OH)_3 , und Calciumsulfathydrat im Autoklaven und hydrothermalen Bedingungen bekannt. Dieses Verfahren weist den Nachteil auf, daß die Reaktion bei höheren Temperaturen und unter Druck durchgeführt wird (DT-OS 2551310).

Durch die US-PS 2636830 ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Calciumaluminathydratcarbonaten bekannt. Diese Verbindungen werden hergestellt, indem einer Natriumaluminat-Lösung eine Natriumcarbonat-Lösung und weiter eine Aufschlämmung von Ca(OH)_2 in verschiedenen molaren Verhältnissen zugesetzt wird.

ST AVAILABLE COPY

Das Reaktionsgemisch wird 18 bis 23 h bei einer Temperatur von ca. 25°C (entsprechend den Beispielen A bis D) gerührt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches soll dabei 125°C nicht übersteigen. Der Anteil der Tetracalciumaluminathydratcarbonate beträgt im Reaktionsgemisch mindestens 50 Gew.-%.

Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, daß die Reaktionszeit von 18 bis 23 h für eine technische Realisierung zu hoch und unökonomisch ist. Außerdem können nach diesem Verfahren nur Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen mit einem bestimmten Anion erhalten werden.

Die weitere Entwicklung zeigt auch die Möglichkeit, gemischtanionige Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen auf synthetischem Wege herzustellen.

["Anorganische Anionenaustauschreaktionen am $\text{[Ca}_2\text{Al(OH)}_6\text{] [OH} \cdot \text{aqua]}$ und davon abgeleitete Mischkristalle"]

Dissertation von H. KELLER (Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 1971).

Nach dieser Arbeit ist bekannt, gemischtanionige Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen, beispielsweise Tetracalciumaluminathydroxylchloridhydrat und Tetracalciumaluminathydroxylcarbonathydrat, durch Umsetzung einer Tetracalciumaluminathydrat-Suspension mit Salzen der gewünschten Anionen nach den Prinzipien des Ionenaustausches in wäßrigen Lösungen herzustellen, wobei sich die Umsetzung (Anionenaustausch) über 30 Tage erstreckt.

Zur Herstellung der gemischtanionigen Tetracalciumaluminat-Verbindungen wird z.B. von Tetracalciumaluminathydrat ausgegangen und durch Ionenaustauschreaktionen der charakteristischen OH-Gruppe als Anion des Tetracalciumaluminathydrates durch Anionen, wie Chlorid, Carbonat, Nitrat, Sulfat u.a., partiell ersetzt.

BEST AVAILABLE COPY

Die Synthese dieser gemischtanionigen Derivate auf dem Wege der direkten Synthese mit den Ausgangsstoffen CaO und Natriumaluminatsalz wird dagegen verneint.

Die meisten Anionen werden dabei als Na^+ -, K^+ - oder NH_4^+ -Salze eingesetzt. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, daß sich die Herstellung solcher gemischtanionigen Tetracalciumaluminathydrate über einen langen Zeitraum erstreckt und für eine technische Realisierung kaum nutzbar erscheint. Die Ionenaustauschreaktion stellt des weiteren einen gesonderten Verfahrensschritt dar.

Der Nachteil dieser beschriebenen Modifizierung durch Ionenaustauschreaktionen besteht darin, daß neben den langen Ionenaustauschzeiten und dem gesonderten Verfahrensschritt die Endprodukte auf Grund der noch vorhandenen OH-Anionen einen basischen Charakter aufweisen, so daß diese gemischtanionigen Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen nur auf bestimmten Gebieten, z.B. in der Bauindustrie, Anwendung finden können. Zahlreiche Verbindungen dieses Typs mit unterschiedlichen Anionen besitzen vor allem wegen ihrer möglichen Bedeutung für eine Steuerung des Abbindeverhaltens von Zementen Interesse.

Ziel der Erfindung:

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen mit einem oder mehreren verschiedenen Anionen in ökonomischer Verfahrensweise in einem Syntheseschritt bei Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute herzustellen.

BEST AVAILABLE COPY

Darlegung des Wesens der Erfindung:- Technische Aufgabe:

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung solcher Tetra-calciumaluminathydrat-Verbindungen durch Umsetzung einer wäßrigen Natriumaluminat-Lösung mit einer Ca(OH)_2 -Aufschlammung in Gegenwart von Salzen unter drücklosen Bedingungen bei kürzerer Reaktionszeit zu entwickeln.

- Merkmale der Erfindung:

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Ca(OH)_2 -Aufschlammung zu einer Natriumaluminat-/Salz-Lösung, wobei das Salz ein Gemisch aus zwei oder mehreren Salzen mit unterschiedlichem Anion darstellt, zugegeben wird, die Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis 80°C, vorzugsweise 40 bis 60°C, und in einer Reaktionszeit von weniger als 10 h durchgeführt wird, wobei die Calcium-Komponente zur Herstellung der Ca(OH)_2 -Aufschlammung vor der Umsetzung mechanisch und/oder thermisch vorbehandelt wird und eine Korngröße bis 0,02 mm aufweist und die häufigste Korngröße 0,01 bis 0,015 mm beträgt.

Zur Herstellung der Natriumaluminatsalz-Lösung können entweder Aluminiumoxid oder Aluminiumhydroxid mit Lauge gelöst und mit einem oder mehreren Alkalisalzen, wie z.B. Alkalichloride, Alkalinitrate, Alkalisulfate, Alkalicarbonat, versetzt werden, oder ein oder mehrere Aluminiumsalze, wie z.B. Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrat, Aluminiumsulfat, werden mit Alkalilauge gelöst.

Die Ca-Komponente, wie z.B. CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 , die zur Herstellung der Ca(OH)_2 -Aufschlammung dient, wird in bekannter Weise mechanisch oder thermisch bei

BEST AVAILABLE COPY

Temperaturen bis 1200°C behandelt. Als Salze in der Natriumaluminatsalz-Lösung werden vorzugsweise Verbindungen mit den Anionen Chlorid, Nitrat, Carbonat, Sulfat, wie z.B. NaCl , KCl , NaNO_3 , KNO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , zugesetzt.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

Eine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlämmung von 22,45 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das eine Korngröße bis 0,02 mm und eine häufigste Korngröße von 0,01 bis 0,015 mm aufweist, in 85 ml Wasser wird in eine wäßrige Natriumaluminatsalz-Lösung, bestehend aus 41,77 g einer wäßrigen Natriumaluminat-Lösung der Zusammensetzung 18,73 Gew.-% Al_2O_3 , 19,37 Gew.-% Na_2O und 61,9 Gew.-% Wasser, 20,28 g NaOH , 8,88 g NaCl und 10,97 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml Wasser, gegeben und unter Rühren 9 h bei einer Temperatur von 20°C gehalten. Für die Herstellung der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlämmung wird frisch hergestelltes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verwendet, das durch eine dreistündige thermische Behandlung von CaCO_3 bei 1000°C und nachfolgender Umsetzung mit Wasser erhalten wird.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt nach dem Absetzen des Reaktionsgemisches und Absaugen der Flüssigkeit durch mehrmaliges Waschen mit Wasser und Trocknen bei 150°C .

Das Reaktionsgemisch enthält 93 Gew.-% Tetracalciumaluminathydrat-Verbindung, wobei der Anteil von Chlorid- und Carbonatanionen, bezogen auf den Gesamtanionengehalt der Tetracalciumaluminathydrat-Verbindung, 71 bzw. 29 % beträgt.

BEST AVAILABLE COPY

Beispiel 2

Eine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung von 22,45 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das eine Korngröße bis 0,02 mm und eine häufigste Korngröße von 0,01 bis 0,015 mm aufweist, in 83,3 ml H_2O wird in eine wäßrige Natriumaluminatsalz-Lösung, bestehend aus 41,77 g einer wäßrigen Natriumaluminat-Lösung der Zusammensetzung 18,73 Gew.-% Al_2O_3 , 19,37 Gew.-% Na_2O und 61,9 Gew.-% Wasser, 20,28 g NaOH, 6,66 g NaCl und 21,95 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und 200 ml Wasser, gegeben und unter Rühren 5 h bei einer Temperatur von 80°C gehalten.

Die Herstellung der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung sowie die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt gemäß Beispiel 1.

Im Reaktionsprodukt sind 91 Gew.-% Tetracalciumaluminat-hydrat-Verbindung enthalten; der Anteil von Chlorid- und Carbonatanionen, bezogen auf den Gesamtanionengehalt der Tetracalciumaluminat-Verbindung, beträgt 13 bzw. 87 %.

Beispiel 3

Eine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung von 22,45 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das eine Korngröße von 0,02 mm und eine häufigste Korngröße von 0,01 bis 0,015 mm aufweist, in 83,3 ml H_2O wird in eine wäßrige Natriumaluminat-Natriumcarbonat-Lösung, bestehend aus 41,77 g einer wäßrigen Natriumaluminat-Lösung der Zusammensetzung 18,73 Gew.-% Al_2O_3 , 19,37 Gew.-% Na_2O und 61,9 Gew.-% Wasser, 20,28 g NaOH und 26,03 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und 333,3 ml Wasser, gegeben und unter Rühren 8 h bei einer Temperatur von 80°C gehalten.

Die Herstellung der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung sowie die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt gemäß Beispiel 1.

Im Reaktionsprodukt sind 93 Gew.-% Tetracalciumaluminat-carbonathydrat enthalten.

Die Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute gegenüber Beispiel 1 beträgt 125 %.

BEST AVAILABLE COPY

Beispiel 4

Eine Ca(OH)_2 -Aufschlammung von 22,45 g Ca(OH)_2 , das eine Korngröße bis 0,02 mm und eine häufigste Korngröße von 0,01 bis 0,015 mm aufweist, in 83,3 ml Wasser wird in eine wäßrige Natriumaluminat-Natriumchlorid-Lösung gegeben, die aus 41,77 g Natriumaluminat-Lösung der Zusammensetzung 18,73 Gew.-% Al_2O_3 , 19,37 Gew.-% Na_2O und 61,9 Gew.-% Wasser sowie 22,2 g NaCl in 333,3 ml Wasser besteht. Die Reaktionsmischung wird 6 h bei einer Temperatur von 60°C gehalten.

Für die Herstellung der Ca(OH)_2 -Aufschlammung wurde Ca(OH)_2 verwendet, das eine Stunde in einer Kugelmühle mechanisch aktiviert wurde. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt gemäß Beispiel 1.

Im Reaktionsprodukt sind 92 Gew.-% Tetracalciumaluminat-chloridhydrat enthalten.

Die Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute gegenüber Beispiel 1 beträgt 200 %.

Beispiel 5

Eine Ca(OH)_2 -Aufschlammung von 22,45 g Ca(OH)_2 , das eine Korngröße bis 0,02 mm und eine häufigste Korngröße von 0,01 bis 0,015 mm aufweist, in 83,3 ml Wasser wird in eine wäßrige Natriumaluminat-Natriumnitrat-Lösung gegeben, die aus 57,5 g $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 30,68 g NaOH in 333,3 ml Wasser hergestellt wird.

Das Reaktionsgemisch wird 10 h bei einer Temperatur von 60°C gehalten.

Für die Herstellung der Ca(OH)_2 -Aufschlammung wird frisch hergestelltes Ca(OH)_2 nach Beispiel 1 verwendet. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt gemäß Beispiel 1.

Im Reaktionsgemisch sind 90 Gew.-% Tetracalciumaluminat-nitrathydrat enthalten.

Die Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute gegenüber Beispiel 1 beträgt 80 %.

BEST AVAILABLE COPY

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Tetracalciumaluminat-hydrat-Verbindungen mit einem oder mehreren verschiedenen Anionen,
g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,
daß eine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung, wobei die Calcium-Komponente vorher mechanisch und/oder thermisch vorbehandelt ist, zu einer Natriumaluminat/Salz-Lösung gegeben wird, wobei die Salzkomponente aus einem Salz oder aus einem Salzgemisch mit unterschiedlichen Anionen besteht, die Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis 80°C , vorzugsweise 40 bis 60°C , und einer Reaktionszeit von 6 bis 10 Stunden durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1.,
g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,
daß als Salze in den Natriumaluminat/Salz-Lösungen vorzugsweise Alkalichloride, Alkalinitrate, Alkalicarbonat, Alkalisulfate oder Alkalihydroxide, wie Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaNO_3 , KCl , Na_2SO_4 , NaCl , KNO_3 , K_2SO_4 , NaOH , KOH , eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1. und 2.,
g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,
daß die Calcium-Komponente mit einer Korngröße von 0,02 mm und einer häufigsten Korngröße von 0,01 bis 0,015 mm eingesetzt wird.

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)